

Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an Borverbindungen, XII¹⁾**¹H-, ¹¹B-, ¹³C- und ¹⁴N-Kernresonanzstudien an Alkinylboranen**

Bernd Wrackmeyer und Heinrich Nöth*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstr. 1, D-8000 München

Eingegangen am 11. Juni 1976

$\delta^{11}\text{B}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Alkinylboranen (1–20, Tab. 1, 2) legen eine π -Rückbindung der CC-Dreifachbindung zum Bor-Atom nahe. $\delta^{14}\text{N}$ -Daten stützen diese Interpretation. $\delta^{11}\text{B}$ ist infolge des Anisotropieeffektes der benachbarten Dreifachbindung stärker hochfeldverschoben als in Alkenylboranen. – Größe und Vorzeichen der Kopplungskonstante $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ in $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{B}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ wurden mit Hilfe von Doppelresonanzmessungen $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ bestimmt. $\delta^1\text{H}$ der Ethinylprotonen wird vom Anisotropieeffekt und vom mesomeren Effekt kontrolliert.

Nuclear Magnetic Resonance Studies on Boron Compounds, XII¹⁾**¹H-, ¹¹B-, ¹³C-, and ¹⁴N-Nuclear Magnetic Resonance Studies on Alkinylboranes**

π -Back bonding of the CC-triple bond to boron accounts for $\delta^{11}\text{B}$ and $\delta^{13}\text{C}$ of alkyneboranes (1–20, tables 1, 2). $\delta^{14}\text{N}$ -data support this interpretation. The diamagnetic anisotropy of the CC-triple bond is responsible for an additional high field shift of $\delta^{11}\text{B}$ compared with those of alkenylboranes. – The magnitude and sign of the coupling constant $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ in $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{B}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ has been determined by means of double resonance measurements $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$. $\delta^1\text{H}$ of the ethynyl protons depends on anisotropic and mesomeric effects.

Alkinylborane sind präparativ und bindungstheoretisch von großem Interesse. Thermisch stabile Alkinylborane erhält man, wenn neben Alkinylresten R_2N - oder RO -Gruppen am Bor gebunden sind^{2,3)}. Tris(alkinyl)borane konnten bisher nicht hergestellt werden⁴⁾, und auch die Borane $\text{RB}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{R})_2$ weisen nur geringe thermische Stabilität auf. Köster et al. beschreiben eine Reihe von Dialkylalkinylboranen $\text{R}_2\text{B}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}'$ einschließlich ihrer $\delta^{11}\text{B}$ -Werte⁵⁾. Als Beispiele für die synthetischen Variationsbreiten der Alkinylborane sei die Hydroborierung und Überführung in Carborane⁶⁾ genannt oder die Hydrostannierung³⁾ bzw. Hydrophosphonierung⁷⁾ von $\text{R}_2\text{N}-\text{B}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}')_2$ zu neuen heterocyclischen Systemen. Insbesondere kommt den Alkinylboraten in jüngster Zeit große synthetische Bedeutung zu⁸⁾.

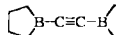
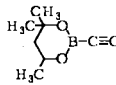
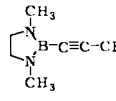
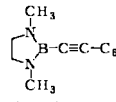
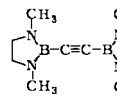
¹⁾ XI. Mittel.: B. Wrackmeyer und H. Nöth, Chem. Ber. 109, 3480 (1976).²⁾ J. Soulié und P. Cadot, Bull. Soc. Chim. Fr. 1966, 3846.³⁾ B. Wrackmeyer und H. Nöth, Z. Naturforsch., Teil B 29, 564 (1974).⁴⁾ Th. Onak, Organoborane Chemistry, Academic Press, New York 1975.⁵⁾ R. Köster, H. J. Horstschäfer und P. Binger, Liebigs Ann. Chem. 717, 1 (1968).⁶⁾ R. Köster, H. J. Horstschäfer, P. Binger und P. K. Mattschei, Liebigs Ann. Chem. 1975, 1339.⁷⁾ H. Berger und H. Nöth, Z. Naturforsch., Teil B 30, 641 (1975).⁸⁾ E. I. Negiski, J. Organomet. Chem. 108, 281 (1976).

Die Bindungsverhältnisse in Alkynylboranen könnten ähnlich sein wie in Alkenylboranen, wo Wechselwirkungen zwischen dem unbesetzten p_z -Orbital des Bors und dem CC- π -Elektronensystem mit Hilfe von NMR und anderen physikalischen Methoden belegt werden konnten⁹⁾. Ferner wurden kürzlich $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für die β -Kohlenstoffatome der beiden Alkynyldibutoxyborane $(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{B}-\overset{\alpha}{\text{C}}\equiv\overset{\beta}{\text{C}}-\text{R}$ ($\text{R} = \text{H}, n\text{-C}_4\text{H}_9$) mitgeteilt, die auf eine merkliche π -Rückbindung des Alkynylrestes zum Boratom trotz der Alkoxygruppen hinweisen¹⁰⁾. Eine eingehendere Diskussion der Bindungsverhältnisse bedarf aber umfangreicherer Kernresonanzdaten, z. B. auch der $\delta^{11}\text{B}$ - und $\delta^{14}\text{N}$ -Werte sowie der Kopplungskonstante $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$.

Die Kernresonanzdaten der von uns untersuchten Alkynylborane sind in den Tabellen 1–3 zusammengestellt.

Aus Tab. 1 wird ersichtlich, daß die ^{11}B -NMR-Signale der Alkynylborane im Vergleich zu den entsprechenden Alkylboranen oder den Alkenylboranen zu höherem Feld verschoben sind. Diese bessere Abschirmung des Borkerns gegenüber den Alkylboranen könnte man mit einer (pp) π -Wechselwirkung zwischen dem sp^2 -hybridisierten Bor-Atom und dem sp -Kohlenstoff begründen. Daß die π -Wechselwirkung dafür nicht allein ver-

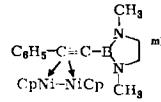
Tab. 1. $\delta^{11}\text{B}$ - und $\delta^{14}\text{N}$ -Daten von Alkynylboranen sowie Verschiebungsdifferenzen $\Delta^{11}\text{B}$ zu Alkylboranen und Alkenylboranen und $\Delta^{14}\text{N}$ zu den Alkylboranen

Nr.	Verbindung	$\delta^{11}\text{B}^{a)}$ (ppm)	$\Delta^{11}\text{B}^{b)}$ (ppm)	$\Delta^{11}\text{B}^{c)}$ (ppm)	$\delta^{14}\text{N}^{d)}$ (ppm)	$\Delta^{14}\text{N}^{d)}$ (ppm)
1	$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3^{11)}$	-71.7	-14.3	-3.6	-	-
2	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3^{11)}$	-73.2	-13.3	-	-	-
3	$(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{B}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3^{11)}$	-72.6	+13.4	-	-	-
4	$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{B}(\text{CH}_3)_2^{d)}$	-73.5	+12.5	-	-	-
5		-76.3	+16.2	-	-	-
6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5)_2$	-40.0	+37.5	+ 9.0 ⁸⁾	-	-
7	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{B}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}^{h)}$	-21.6	+ 7.9	+ 4.2	-	-
8		-20.9	+ 9.6	-	-	-
9	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	-23.8	+ 9.7	+ 6.4	+323	-14
10		-24.9	+ 7.7	+ 5.0	+310	-3
11		-24.4	+ 8.2	+ 5.5	- ³⁾	-
12	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{B}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{B}[\text{NC}_2\text{H}_5]_2$	-24.0	+ 9.8	-	+245	-51
13		-24.0	+ 8.6	+ 5.9	+305	-9

⁹⁾ B. Wrackmeyer und H. Nöth, Chem. Ber. **109**, 1075 (1976), und dort zitierte Literatur.

¹⁰⁾ Y. Yamamoto und I. Moritani, J. Org. Chem. **40**, 3434 (1975).

Tab. 1 (Fortsetzung)

Nr.	Verbindung	$\delta^{11}\text{B}^{a)}$ (ppm)	$\Delta^{11}\text{B}^{b)}$ (ppm)	$\Delta^{11}\text{B}^{c)}$ (ppm)	$\delta^{14}\text{N}^{a)}$ (ppm)	$\Delta^{14}\text{N}^{d)}$ (ppm)
14	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{B}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$	-23.5	+21.1	+9.4 ^{b)}	- ^{k)}	-
15	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{B}(\text{C}\equiv\text{CCH}_3)_2$	-23.0	+21.6	+8.9 ^{b)}	- ^{k)}	-
16	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{B}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$	-22.0	+22.9	-	+232	-27
17	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{B}(\text{C}\equiv\text{CCH}_3)_2$	-22.0	+22.9	-	+238	-21
18	$[(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C})_4\text{B}]\text{Li}^{1)}$	+31.0	+9.9	+14.9	-	-
19	$[(\text{HC}\equiv\text{C})_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]$	+5.6	-	-	- ^{m)}	-
20		-28.9	+2.7	+1.0	- ⁿ⁾	-

a) $\delta^{11}\text{B}$ bezogen auf $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ extern, $\delta^{14}\text{N}$ bezogen auf gesättigte wässrige NaNO_3 -Lösung extern, + Vorzeichen kennzeichnet Verschiebung zu höherem Feld.


b) Verschiebungsdifferenz zu einem Boran, in dem die Alkynylgruppe durch eine Alkylgruppe ersetzt ist ($\text{R}_2\text{B}-\text{C}\equiv\text{CR} \rightarrow \text{R}_2\text{BR}'$).

c) Verschiebungsdifferenz zu einem Boran, in dem die Alkynylgruppe durch eine Vinylgruppe ersetzt ist ($\text{R}_2\text{B}-\text{C}\equiv\text{CR} \rightarrow \text{R}_2\text{B}-\text{CH}=\text{CH}_2$).

d) Verschiebungsdifferenz zu einem Boran, in dem die Alkynylgruppe durch eine Alkylgruppe ersetzt ist [$\text{R}_2\text{N}(\text{R}')\text{B}-\text{C}\equiv\text{CR} \rightarrow \text{R}_2\text{N}(\text{R}')\text{BR}''$].


e) Zersetzt sich rasch bei Raumtemperatur.

f) Lit.⁵⁾

g) Vergleichsverbindung ist $\text{C}_6\text{H}_5-\text{B}$ , $\delta^{11}\text{B} = -49.0$ ppm¹¹⁾.

h) W. G. Woods und P. L. Strong, J. Organomet. Chem. 7, 371 (1967).

i) ^{14}N -NMR-Signal ist zu breit für eine Angabe von $\delta^{14}\text{N}$.

j) Vergleichsverbindung R_2NB  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$; $\delta^{11}\text{B} = -30.5$ ppm.

k) Verbindungen dimerisieren rasch.

l) W. D. Phillips, H. C. Miller und E. L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc. 81, 4496 (1959).

m) Lit.¹⁵⁾

n) Zu schlecht löslich, um ein ^{14}N -NMR-Signal zu erhalten.

antwortlich sein kann, wird deutlich, wenn man $\delta^{11}\text{B}$ der Alkynylborane mit den $\delta^{11}\text{B}$ -Werten der entsprechenden Alkenylborane vergleicht, die alle bei tieferem Feld liegen. Eine mögliche Verdrillung und damit ein Absinken der π -Donorwirkung der Vinylgruppen darf man wohl außer acht lassen, da für Phenyldi(1-propinyl)boran (6) das 1-Phenyl-1-bora-2,5-cyclohexadien¹¹⁾ als Vergleichsverbindung gewählt wurde, in dem die CC-Doppelbindung maximal mit dem Boratom in π -Wechselwirkung steht. Dennoch liegt der $\delta^{11}\text{B}$ -Wert von 6 um 9 ppm bei höherem Feld. Auch die höhere Elektronegativität der Alkynylgruppen und die damit verbundene erhöhte π -Akzeptorfähigkeit des Bors kann die Verschiebungsdifferenzen nicht befriedigend erklären. Dies folgt aus einem Vergleich von $\delta^{11}\text{B}$ für das Borat 18 mit $\delta^{11}\text{B}$ für Tetraalkyl- bzw. Tetravinylborat, die 9.9 bzw. 14.9 ppm zu tieferem Feld verschoben sind, besonders deutlich. Somit trägt zum $\delta^{11}\text{B}$ -Wert von 18 sicherlich der Anisotropieeffekt der CC-Dreifachbindung bei. Der im Vergleich zur BC-Bindung in Alkyl- oder Alkenylboranen kürzere Abstand sollte sogar zu einer stärkeren Überlappung der p_z - π -Orbitale führen. Die höhere Elektronegativität des sp-Kohlenstoffs müßte aber induktiv Elektronendichte vom Bor-Atom abziehen. Im Gegensatz zur Vinylgruppe sollte die Alkynylgruppe daher ein schlechterer π -Donor

¹¹⁾ A. J. Ashe III und P. Shu, J. Am. Chem. Soc. 93, 1804 (1971).

sein. Nach der Beziehung von *McConnel*¹²⁾ errechnet sich bei Verwendung von Standardabständen eine Hochfeldverschiebung von fast 4 ppm für $\delta^{11}\text{B}$ pro gebundener Alkynylgruppe auf Grund der diamagnetischen Anisotropie der Dreifachbindung. Die um diesen Betrag korrigierten $\delta^{11}\text{B}$ -Daten der Alkynylborane fallen dann in den Bereich der vergleichbaren Alkenylborane, was für ähnliche Bindungsverhältnisse spricht.

Bei den (Dialkylamino)alkynylboranen 9–17 liegt $\delta^{11}\text{B}$ trotz dieser Korrektur bei vergleichsweise hohem Feld. Die $\delta^{14}\text{N}$ -Werte für die R_2N -Gruppen sind jedoch weniger positiv als in den entsprechenden (Dialkylamino)alkylboranen^{13,14)}. Dies zeigt, daß das Bor-Atom in den Alkynylboranen auf Grund des induktiven Effekts der Alkynylgruppe ein stärkerer π -Akzeptor ist und daher die BN - π -Rückbindung verstärkt wird. Die dadurch verminderte π -Elektronendichte am Stickstoff führt zu einer Tieffeldverschiebung von $\delta^{14}\text{N}$, während der Bor kern entsprechend besser abgeschirmt wird. In 20 wirkt die CC -Dreifachbindung als π -Ligand, und der Anisotropieeffekt ist damit aufgehoben. Dementsprechend hat $\delta^{11}\text{B}$ für 20 fast denselben Wert wie 1,3-Dimethyl-2-vinyl-1,3,2-diazaborolidin¹⁵⁾.

Es sollte jedoch nicht unerwähnt bleiben, daß analoge Betrachtungen für $\delta^{13}\text{C}$ von Alkinen des Typs $\text{>C-C}\equiv\text{C-}$ gezeigt haben, daß die *McConnel*-Gleichung¹²⁾ die ^{13}C -Hochfeldverschiebung der zur Dreifachbindung unmittelbar benachbarten Kohlenstoff-Atome nicht erklärt¹⁶⁾. *Rosenberg et al.*¹⁷⁾ stellten hierzu die Hypothese einer Kopplung von Ringströmen auf, die zu einer Verstärkung des Anisotropieeffekts führen soll.

Eine Änderung des Substituenten R in der Alkynylgruppe $\text{C}\equiv\text{C-R}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) hat praktisch keinen Einfluß auf $\delta^{11}\text{B}$ (Vergleiche 10 mit 11, 14 mit 15, 16 mit 17). $\delta^{11}\text{B}$ von Bis(boryl)acetylenen ist kaum verschieden von $\delta^{11}\text{B}$ für monoborylierte Alkine (vgl. 10, 11 mit 13 oder 9 mit 12), wogegen $\Delta^{14}\text{N}$ von 12 weitaus größer ist als in 9, 16, 17, was auf eine stärkere Beanspruchung der π -Rückbindungsfähigkeit der Stickstoffe hinweist. $\delta^{11}\text{B}$ von 1 liegt bei etwas höherem Feld als von 4, was verständlich ist, da keine Amino-Gruppen am Bor gebunden sind, die das Elektronendefizit des Bors ausgleichen. Das NMR-Signal von 5 ist gegenüber dem der nichtcyclischen Verbindungen 1–3 zu tiefem Feld verschoben. Bor in einem fünfgliedrigen Ring ist immer weniger abgeschirmt, offenbar eine Folge der Änderung der Bindungswinkel am Bor-Atom.

Direkte ^{13}C -NMR-Messungen von Organoboranen zur Beobachtung der Resonanz des borgebundenen Kohlenstoffs sind erschwert als Folge des Quadrupolmoments der Kerne ^{10}B und ^{11}B und der Spin-Spin-Kopplung mit diesen Kernen. Darum bieten sich hier Doppelresonanzmessungen $^1\text{H}\{^{13}\text{C}\}$ besonders an. Als zur Messung geeignete Verbindung erwies sich 16, welches nicht zur Dimerisation neigt, wie etwa 14. Die ^{13}C -Satellitensignale der Ethinylprotonen mit den Kopplungskonstanten $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H})$ (240 Hz) und $^2J(^{13}\text{C}^1\text{H})$ (51.0 Hz) lassen sich bei hinreichender Spektrumamplitude registrieren. $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -Experimente zeigen, daß $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ (+132 Hz) dasselbe Vorzeichen besitzt

¹²⁾ H. M. *McConnel*, J. Phys. Chem. 27, 226 (1956).

¹³⁾ W. *Beck*, W. *Becker*, H. *Nöth* und B. *Wrackmeyer*, Chem. Ber. 105, 2883 (1972).


¹⁴⁾ H. *Nöth* und B. *Wrackmeyer*, Chem. Ber. 106, 1145 (1973).

¹⁵⁾ Die IR-Daten stützen die Interpretation: $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ (11) 2190 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ (20) 1630 cm^{-1} ; vgl. R. *Goetze*, Dissertation, Univ. München 1976.

¹⁶⁾ D. E. *Dorman*, M. *Jautelot* und J. D. *Roberts*, J. Org. Chem. 38, 1026 (1973).

¹⁷⁾ D. *Rosenberg* und W. *Dreuth*, Tetrahedron 27, 3893 (1971).

wie ${}^2J(^{13}\text{C}^1\text{H})$, welches im Propin als positiv bestimmt wurde¹⁸⁾. Somit bestätigen die Kopplungskonstanten ${}^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ in Organylboranen qualitativ den erwarteten Trend, nämlich eine Zunahme der Kopplungskonstante mit steigendem s-Charakter des Kohlenstoffs, was auch für ${}^1J(^{13}\text{C}^{13}\text{C})$ beobachtet wurde, wie folgende Gegenüberstellung lehrt:

		${}^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ (Hz)		${}^1J(^{13}\text{C}^{13}\text{C})$ (Hz)
sp ³ -sp ³	(CH ₃) ₃ B-NH ₂ -i-C ₃ H ₇	+36 ¹⁹⁾	(CH ₃) ₄ C	+36.9 ²⁰⁾
sp ³ -sp ²	(CH ₃) ₃ B	+52 ¹⁹⁾	(CH ₃) ₂ C=O	+40.6 ²⁰⁾
sp ² -sp ²	(CH ₂ =CH) ₃ B	+<65 ²¹⁾	 -C(CH ₃)=CH ₂	+52.2 ²⁰⁾
sp-sp ²	(HC≡C) ₂ B-N(C ₂ H ₅) ₂	+132	CH ₃ O ₂ C-C≡C-CO ₂ CH ₃	+123 ²⁰⁾
sp-sp	-	-	C ₆ H ₅ -C≡C-C ₆ H ₅	+185 ²²⁾

${}^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -Messungen am Satelliten mit ${}^1J(^{13}\text{C}^1\text{H})$ ergaben keine meßbare Kopplung ${}^2J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$, was dann auch mittels ${}^1\text{H}\{^{13}\text{C}\}$ am gleichen Satelliten bestätigt wurde. Hierbei findet sich das ¹³C-NMR-Signal als relativ scharfes Dublett. ${}^1\text{H}\{^{13}\text{C}\}$ -Experimente am anderen Satelliten [${}^2J(^{13}\text{C}^1\text{H})$] bestätigen, daß das ¹³C-NMR-Spektrum in der Tat sehr breit und ohne erkennbare Feinstruktur ist, so daß hier $\delta^{13}\text{C}$ lediglich mit ± 2 ppm Genauigkeit bestimmt werden konnte.

Tab. 2. ¹³C-Kernresonanzdaten von Alkylboranen und ihren Vergleichsverbindungen

Verbindung	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm) ^{a)} C _α	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm) ^{a)} C _β	$\Delta^{13}\text{C}_{\beta}$ ^{b)} (ppm)	${}^1J(^{13}\text{C}^1\text{H})$ (Hz)	${}^2J(^{13}\text{C}^1\text{H})$ (Hz)	${}^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ (Hz)
(n-C ₄ H ₉ O) ₂ B-C ^α ≡C ^β H ^{c)}	-	91.4	21.4	240	-	-
(n-C ₄ H ₉ O) ₂ B-C≡C-n-C ₄ H ₉ ^{c)}	-	104.9	20.9	-	-	-
16 (C ₂ H ₅) ₂ N-B(C≡CH) ₂	84.4 ^{b)}	85.0 ^{b)}	15.0 ^{b)}	240 ^{b)}	51.0 ^{b)}	132 ^{b)}
H-C≡C-H ^{d)}		70.0	-	249	50.8 ^{e)}	-
n-C ₄ H ₉ -C≡CH ^{f)}	83.0	66.0	-	248	-	-
C ₂ H ₅ O-C≡CH ^{f)}	89.6	23.4	-46.6	263	61 ^{g)}	-
C ₂ H ₅ S-C≡CH ^{f)}	72.6	81.4	11.4	253	51.6 ^{g)}	-
(sek-C ₄ H ₉) ₂ P-C≡CH ^{f)}	83.2	92.7	22.7	245	45.8 ^{g)}	-
(n-C ₄ H ₉) ₃ Ge-C≡CH ^{f)}	84.8	91.5	21.5	236	42 ^{g)}	-

a) $\delta^{13}\text{C}$ in ppm gegen (CH₃)₄Si = 0; + Vorzeichen bedeutet Verschiebung zu tiefem Feld.

b) Verschiebungsdifferenz gegenüber dem entsprechenden Kohlenstoff im Acetylen bzw. 1-Hexin.

c) Lit. ¹⁰⁾.

d) Lit. ²⁰⁾.

e) ${}^2J(^{13}\text{C}^1\text{H})$ von CH₃C≡C-H¹⁸⁾.

f) Lit. ¹⁷⁾.

g) ${}^2J(^{13}\text{C}^1\text{H})$ von C₆H₅O-C≡CH; C₆H₅S-C≡CH; (C₆H₅)₂P-C≡CH; (C₂H₅)₃Ge-C≡C-H; M. P. Simmonin, Bull. Soc. Chim. Fr. **1966**, 1774.

h) $\delta^{13}\text{C}_{\alpha} \pm 2$ ppm, $\delta^{13}\text{C}_{\beta} \pm 0.3$ ppm; ${}^1J(^{13}\text{C}^1\text{H}) \pm 0.5$ Hz; ${}^2J(^{13}\text{C}^1\text{H}) \pm 0.5$ Hz; ${}^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B}) \pm 15$ Hz.

¹⁸⁾ H. Dreeskamp, E. Sackmann und G. Stegmeier, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **67**, 860 (1963).

¹⁹⁾ W. McFarlane, B. Wrackmeyer und H. Nöth, Chem. Ber. **108**, 3831 (1975).

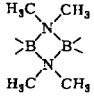
²⁰⁾ J. B. Stothers, Carbon-13-NMR-Spectroscopy, Academic Press, New York 1972.

²¹⁾ L. W. Hall, B. W. Lowman, P. B. Ellis und J. D. Odom, Inorg. Chem. **14**, 580 (1975).

²²⁾ P. E. Hansen, O. K. Poulsen und A. Berg, Org. Magn. Reson. **7**, 405 (1975).

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Daten von **16** finden sich mit den bereits bekannten Werten¹⁰⁾ für zwei weitere Alkynylborane in Tab. 2. Eine Tieffeldverschiebung $\Delta^{13}\text{C}$ von 15 ppm im Vergleich zu $\delta^{13}\text{C}$ von Acetylen läßt sich mit einer Verlagerung von π -Ladungsdichte zum Bor hin erklären. Aufschlußreicher ist jedoch die Interpretation der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Sinne von *Rosenberg et al.*^{17, 23)}. Danach gibt die Summe $\Sigma^{13}\text{C}_{\alpha\beta}$ von $\delta^{13}\text{C}$ für C_α und C_β einen Anhaltspunkt für die π -Ladungsdichte der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung, und die Differenz $\Delta^{13}\text{C}_{\alpha\beta}$ stellt ein Maß für ihre Polarität dar. Ein Vergleich der Summen für **16** mit $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5$ oder $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}_4\text{H}_9$ weist **16** einen merklichen Anteil der Grenzstruktur $\text{H}-\overset{\ominus}{\text{C}}=\overset{\oplus}{\text{C}}=\overset{\ominus}{\text{B}}\langle$ zu. Die Differenz läßt jedoch auf eine unpolare CC -Bindung schließen: Der mesomere Effekt der Borylgruppe wird demnach durch den induktiven Effekt kompensiert.

Tab. 3. $\delta^1\text{H}$ -Werte von Ethinylprotonen

$\text{X}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	$\text{X} = (\text{CH}_3\text{O})_2\text{B}^{\text{b)}$	$(\text{CH}_3)_2\text{NB}\langle$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NB}\langle$					
		14	16	19				
$\delta^1\text{H}^{\text{a)}$	2.79	2.72	2.71	1.93				
$\text{X}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	$\text{H}^{\text{c)}$	$\text{CH}_3^{\text{d)}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^{\text{d)}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^{\text{d)}$	$\text{F}^{\text{e)}$	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}^{\text{d)}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}^{\text{d)}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^{\text{d)}$
$\delta^1\text{H}^{\text{a)}$	1.80	1.76	2.15	1.33	1.57	2.19	2.70	2.64

a) In ppm zu tiefem Feld von $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$.

b) Lit.²⁾ in Dioxan.

c) Lit.¹⁸⁾.

d) Lit.¹⁷⁾.

e) *W. J. Middleton und W. H. Sharkey, J. Am. Chem. Soc.* **81**, 803 (1959).

In Tab. 3 sind einige $\delta^1\text{H}$ -Werte von Ethinylprotonen zusammengestellt. Die Deutung dieser Daten ist nicht problemlos, da hier nicht nur Elektronegativität der Substituenten und mesomere Effekte, sondern auch die diamagnetische Anisotropie der CC -Dreifachbindung zu berücksichtigen ist, die bei einer Änderung der Substituenten sicherlich nicht als konstant angesehen werden kann. So sollte etwa eine Verschiebung von π -Ladungsdichte aus der Dreifachbindung zum Bor den Anisotropieeffekt mindern. Dies hätte eine Tieffeldverschiebung von $\delta^1\text{H}$ relativ zu Acetylen zur Folge. Analoges gilt für das Paar **14** und **19**. Im dimeren (Dimethylamino)diethinylboran (**19**) liegt tetrakoordiniertes Bor vor, das keine π -Akzeptorfähigkeit besitzt. Die Resonanz der Ethinylprotonen ist, bezogen auf das Monomere **14**, um 0,8 ppm zu höherem Feld verschoben. Diese Differenz läßt sich mit dem mesomeren Effekt alleine nicht begründen, zumal die $\delta^1\text{H}$ -Daten der Vergleichsverbindungen vermuten lassen (siehe Tab. 3), daß der Anisotropieeffekt eine wesentliche Rolle spielt.

Wir danken Herrn Professor Dr. *W. McFarlane*, der uns die Durchführung der Doppelresonanzmessungen ermöglichte, und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für ein Reisestipendium. Ferner danken wir Frau *L. Moser* und Herrn *K. Schönauer* für analytische Arbeiten.

²³⁾ *D. Rosenberg, J. W. de Haan und W. Breuth, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **87**, 1387 (1968).

Experimenteller Teil

¹¹B- und ¹⁴N-NMR-Spektren: Varian HA-100 bei 32.1 bzw. 7.22 MHz. — ¹H-NMR-Spektren: Varian A-60. Doppelresonanzmessungen: JEOL-C-60-H-Spektrometer, wobei ein Schlumberger-FS-30-Frequenzgenerator verwendet wurde, um zusammen mit einem abgestimmten Verstärker die Frequenzen für ¹¹B und ¹³C zu erzeugen. Die grundlegende Spektrometerfrequenz wurde ebenfalls vom Frequenzgenerator kontrolliert, und die Messung im field sweep mit externem H₂O-lock vorgenommen. Die Resonanzfrequenzen wurden für die Feldstärke korrigiert, bei der das Protonenresonanzsignal von Si(CH₃)₄ genau bei 100000000 Hz liegt²⁴⁾.

Bei der *Darstellung der Alkinylborane* mußte streng auf Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit geachtet werden. Die Lösungsmittel wurden nach bekannten Verfahren gereinigt und getrocknet. Die nötigen Borhalogenide wurden nach Literaturvorschriften dargestellt²⁵⁾. Lithiumpropinid erhielten wir durch Umsetzung von n-C₄H₉Li mit Propin in Hexan, Ethinylmagnesiumbromid nach Jones et al.²⁶⁾. Sie wurden unmittelbar nach der Herstellung umgesetzt. (CH₃)₂Sn(C≡CCH₃)₂ ließ sich aus (CH₃)₂SnBr₂ und LiC≡CCH₃ in 70proz. Ausbeute darstellen. In Tab. 4 sind die physikal. und analytischen Daten der dargestellten Verbindungen zusammengestellt. **1**, **4** und **5** zersetzten sich bereits bei tiefer Temperatur, teilweise innerhalb von 24 h, vollständig.

Dimethyl(1-propinyl)boran (1): In 6.1 g (CH₃)₂Sn(C≡CCH₃)₂ (26.8 mmol) wurden bei -78°C ohne Lösungsmittel (CH₃)₂BBr (48.5 mmol) kondensiert. Nach der stark exothermen Reaktion wurden von dem braunschwarzen Reaktionsprodukt die flüchtigen Anteile bei -30°C/0.1 Torr abkondensiert und mittels ¹H-NMR-Spektroskopie (δ¹H CCH₃ 2.02 ppm; BCH₃ 0.72 ppm in CH₂Cl₂) identifiziert; Ausb. 1.1 g ≅ 29%.

Bis(dimethylboryl)acetylen (4): 5 g (CH₃)₂BBr (42 mmol) wurden bei -78°C ohne Lösungsmittel unter Rühren auf fein gemahlenes Li₂C₂ kondensiert. Die flüchtigen Anteile wurden bei -10°C/0.1 Torr abgezogen, Ausb. 0.8 g ≅ 21% (δ¹H BCH₃ 0.97 ppm, Schulter bei 0.77 ppm, vermutlich B(CH₃)₃; δ¹¹B = -74.0, -86.0 ppm).

Di(1-borolanyl)acetylen (5): Eine Lösung von 2.2 g (23.4 mmol) 1-Chlorborolan in 15 ml Hexan wurde bei -78°C unter Rühren zu einer Lösung von 4.12 g (11.7 mmol) Bis(trimethylstannyl)acetylen in 20 ml Hexan getropft. Bei Raumtemp. wies die Lösung ¹¹B-NMR-Signale für **5** und wenig 1,4-Di(1-borolanyl)butan (-76.3 und -92.5 ppm) auf, wobei letzteres neben 4.5 g (CH₃)₃SnCl als einziges Produkt isoliert wurde. Zurück blieb ein schwarzbraunes harzartiges Produkt.

Phenyl-di(1-propinyl)boran (6): 3.1 g (13.6 mmol) (CH₃)₂Sn(C≡CCH₃)₂ wurden in 50 ml Hexan/30 ml Paraffinöl (Siedebereich 300–350°C) gelöst und bei -78°C mit 2.16 g (13.6 mmol) Phenylbordichlorid (gelöst in 30 ml Hexan) umgesetzt. Das Hexan wurde bei 0°C/0.1 Torr abgezogen und das (CH₃)₂SnCl₂ bei 50°C/0.1 Torr absublimiert. Aus der zurückgebliebenen schwarzbraunen Paraffinlösung erhielten wir durch Kurzwegdestillation eine Fraktion (70 bis 71°C/10⁻² Torr), die in der auf -78°C gekühlten Vorlage farblos auskristallisierte; (¹H-NMR: CCH₃ δ = 2.14, m-H, p-H von C₆H₅ 7.45, o-H von C₆H₅ 8.16 ppm, im Verhältnis 6:3:2), Ausb. 0.69 g ≅ 30%. Oberhalb 0°C verfärbte sich **6** sofort braun, weshalb auf C,H-Analysen verzichtet wurde. Die Boranalyse ergab 6.14% B, errechnet 6.51%.

Die Darstellung der (Dialkylamino)alkinylborane wird an Hand zweier typischer Beispiele beschrieben.

²⁴⁾ W. McFarlane, Annu. Rep. NMR Spectrosc. **1**, 135 (1968).

²⁵⁾ K. Niedenzu, Organomet. Chem. Rev. **1**, 305 (1966).

²⁶⁾ E. R. H. Jones, L. Skattebøl und M. Whiting, Org. Synth. **39**, 56 (1954).

Tab. 4. Analytische Daten der nach den Methoden A und B dargestellten Borane 9 – 17

Verbindung	Darst.- Methode	% Ausb.	Sdp. (°C/Torr) [Schmp., °C]	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H N
Bis(dimethylamino)-1-propinylboran (9)	B	78	74 – 76/18	C ₇ H ₁₅ BN ₂ (138.2)	Ber. 61.20 10.89 20.38 Gef. 60.03 11.61 18.71
1,3-Dimethyl-2-(1-propinyl)-1,3,2-diazaborolidin (10)	B	82	31 – 33/1	C ₇ H ₁₅ BN ₂ (136.0)	Ber. 61.82 9.63 20.59 Gef. 60.54 11.17 23.78
1,3-Dimethyl-2-(phenylethynyl)-1,3,2-diazaborolidin (11)	B	78	[50 – 51]	C ₁₂ H ₁₅ BN ₂ (198.1)	Ber. 72.80 7.63 14.13 Gef. 68.79 7.64 13.02
Bis[bis(dimethylamino)boryl]acetylen (12)	B	62	106 – 107/1	C ₁₈ H ₄₀ B ₂ N ₄ (334.2)	Ber. 64.69 12.07 16.77 Gef. 64.87 12.61 12.74
Bis(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin-2-yl)acetylen (13)	a)	75	[102 – 106]	C ₁₀ H ₂₀ B ₂ N ₄ (217.9)	Ber. 55.11 9.25 25.71 Gef. 52.14 8.94 21.88
(Dimethylamino)diethinylboran (14)	A	70	41/30 [101.5 – 102.5] ^{b)} (dimer)	C ₆ H ₈ BN (104.9)	Ber. 68.67 7.68 13.35 Gef. 66.06 7.34 12.94
(Dimethylamino)di(1-propinyl)boran (15)	B	60	29 – 31/10 ⁻¹	C ₈ H ₁₂ BN (133.0)	Ber. 72.24 9.09 10.53 Gef. 70.27 8.78 11.12
(Diethylamino)diethinylboran (16)	A	58	54 – 56/18	C ₈ H ₁₂ BN (133.0)	
(Diethylamino)di(1-propinyl)boran (17)	B	78	44 – 46/10 ⁻³	C ₁₀ H ₁₆ BN (161.1)	Ber. 74.57 8.70 10.01 Gef. 74.38 8.55 10.46

a) Durch Reaktion von 12 mit N,N'-Dimethylethylendiamin.

b) Molekülmasse gef. 216, ber. 210.

(*Dimethylamino*)diethinylboran (14) (Methode A): Aus 6.55 g C_2H_5Br (0.06 mmol) in 70 ml THF wurde C_2H_5MgBr hergestellt. Bei Raumtemp. löste man Acetylen, welches durch eine Falle ($-78^\circ C$) und H_2SO_4 geleitet wurde, unter Rühren in 70 ml THF und tropfte die Lösung von C_2H_5MgBr in THF innerhalb von 3.5 h zu. Die entstandene klare Lösung von $HC\equiv CMgBr$ kann ohne weitere Konzentrationsbestimmung eingesetzt werden.

In einem Dreihalskolben wurden bei -35 bis $-40^\circ C$ 3.78 g $Cl_2BN(CH_3)_2$ (0.03 mmol), frisch destilliert) in 50 ml Diethylether vorgelegt und die $HC\equiv CMgBr$ -Lösung unter Rühren innerhalb 1 h zugetropft. Dann ließ man auftauen, absetzen und dekantierte unter Stickstoff. Die flüchtigen Bestandteile des verbleibenden Rückstandes wurden bei ≈ 1 Torr abgezogen, wobei man bis auf $\approx 120^\circ C$ erhitze. Aus der dekantierten Lösung wurden ebenfalls die flüchtigen Bestandteile abgezogen, und anschließend wurde vom Lösungsmittel durch fraktionierte Destillation abgetrennt und 2.2 g einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp. $41^\circ C/30$ Torr erhalten. Sie schied bald Kristalle aus, und nach 2 Tagen war sie vollständig kristallisiert. Die Kristalle lassen sich bei $100^\circ C/10^{-1}$ Torr sublimieren, Schmp. $101.5 - 102.5^\circ C$.

Bis(dimethylamino)1-propinylboran (9) (Methode B): Aus $n-C_4H_9Li$ /Hexan (1.57 mmol) wurden durch Einleiten von Propin bei $-50^\circ C$ 0.05 mmol $LiC\equiv CCH_3$ hergestellt. Man ließ kurz auf Raumtemp. kommen, kühlte dann wieder auf -30 bis $-40^\circ C$ ab und tropfte in die Suspension 5.15 g (0.05 mmol) *Bis(dimethylamino)borchlorid* in 10 ml Hexan, wobei kräftig gerührt wurde. Nach Filtrieren und fraktionierter Destillation erhielten wir 3.8 g einer farblosen Flüssigkeit von Sdp. $76^\circ C/18$ Torr.

[269/76]